



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-265208

出 願 人

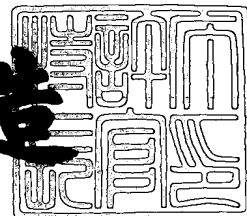
Applicant(s):

日本ペイント株式会社

2001年 9月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3088089

【書類名】 特許願

【整理番号】 00-00209

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D133/02

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

    【氏名】 原川 健

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

    【氏名】 村山 勝

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

    【氏名】 妹尾 親治

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県高浜市新田町 3 丁目 1 番 5 号 日本ペイント株式会社内

    【氏名】 辻 直宏

【特許出願人】

    【識別番号】 000230054

    【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100086586

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

    【識別番号】 100104813

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003871

【プルーフの要否】 要

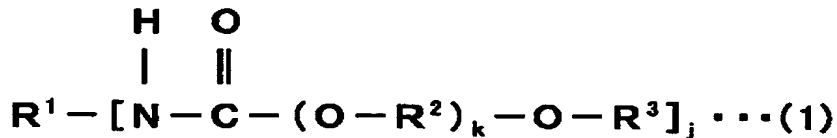
【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性塗料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エステル部の炭素数が 1 または 2 の（メタ）アクリル酸エステルを 6 5 重量%以上含んでいる、酸価 3 ～ 5 0 の  $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるエマルジョン樹脂と、  
一般式（1）または（2）

【化 1】



【化 2】



（2）

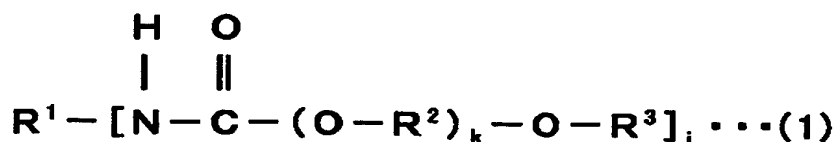
（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、互いに同一でも異なってもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^1$ は、ウレタン結合を有していてもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^3$ は分岐鎖または 2 級の炭化水素基を表し、 $n$  は 2 以上の数であり、 $j$  は一般式（1）においては 1 以上、一般式（2）においては 2 以上の数であり、 $k$  および  $m$  は 1 ～ 5 0 0 の範囲内の数である。）で表されるウレタン系化合物と

を含有し、前記ウレタン系化合物の含有量は、塗料組成物中の樹脂固形分に対して、固形分で 0. 0 1 ～ 2 0 重量%であることを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項 2】 酸価 1 0 ～ 1 0 0、水酸基価 3 0 ～ 2 0 0 および重量平均分子量 4 0 0 0 ～ 2 0 0 0 0 0 0 を有する樹脂を、中和塩基によって水性媒体中に溶解または分散した水性樹脂と、

一般式（1）または（2）

【化 3】



【化 4】



(2)

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、互いに同一でも異なってもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^1$ は、ウレタン結合を有していてもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^3$ は分岐鎖または2級の炭化水素基を表し、 $n$ は2以上の数であり、 $j$ は一般式(1)においては1以上、一般式(2)においては2以上の数であり、 $k$ および $m$ は1～500の範囲内の数である。)で表されるウレタン系化合物と

を含有し、前記ウレタン系化合物の含有量は、塗料組成物中の樹脂固形分に対して、固形分で0.01～20重量%であることを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項3】前記一般式(1)および(2)において、 $\text{R}^2$ と $\text{R}^5$ とは、互いに同一でも異なってもよい炭素数2～4のアルキレン基またはフェニルエチレン基である請求項1または2に記載の水性塗料組成物。

【請求項4】前記一般式(1)および(2)において、 $\text{R}^3$ が炭素数8～36の分岐鎖または2級のアルキル基である請求項1ないし3のうちのいずれか1つに記載の水性塗料組成物。

【請求項5】さらに着色成分を含んでいる請求項1ないし4のいずれか1つに記載の水性塗料組成物。

【請求項6】前記塗料組成物は、更に、1分子中に有する1級水酸基が平均0.02個以上であり、数平均分子量300～3000であり、水トレランス値が2.0以上であるポリエーテルポリオールを含んでいる請求項1ないし5のうちのいずれか1つに記載の水性塗料組成物。

【請求項 7】前記ポリエーテルポリオールは、1 分子中に少なくとも 1 級水酸基を 1 つ以上有し、かつ水酸基価が 3 0 ～ 7 0 0 である請求項 6 に記載の水性塗料組成物。

【請求項 8】前記ポリエーテルポリオールが、1 分子中に少なくとも 3 個以上の水酸基を有する請求項 6 または 7 に記載の水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車車体等に形成される水性塗料組成物に関し、特に、得られる塗膜の平滑性および外観が良好な水性塗料組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、工業用に用いられる塗料は溶剤型塗料と呼ばれる、希釈溶剤として有機溶剤を用いるものであった。そのため、塗料中に多量の有機溶剤を含んでいたが、近年の環境に対する配慮から、含まれる有機溶剤を低減し、希釈溶剤として水を用いる水性塗料が開発されてきている。

このような水性塗料として、例えば、特開平 7 - 5 3 9 1 3 号公報には、アミド基含有エチレン性不飽和モノマーと酸性基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとを含有するポリマーの少なくとも一部を中和して得られた樹脂と、カルボキシル基含有アクリル樹脂粒子の水分散体とを含有する水性塗料組成物が開示されている。

一般的にこれまでの水性塗料から得られる塗膜は、従来の溶剤型塗料に比べて、平滑性および外観が不良であるという問題があった。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、平滑性や目視外観が良好である水性塗料組成物を提供することを目的とする。

【0 0 0 4】

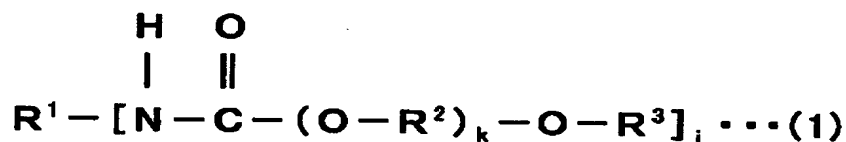
【課題を解決するための手段】

本発明は、エステル部の炭素数が 1 または 2 の（メタ）アクリル酸エステルを 65 重量%以上含んでいる、酸価 3 ～ 5 0 の  $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるエマルション樹脂と、

一般式（1）または（2）

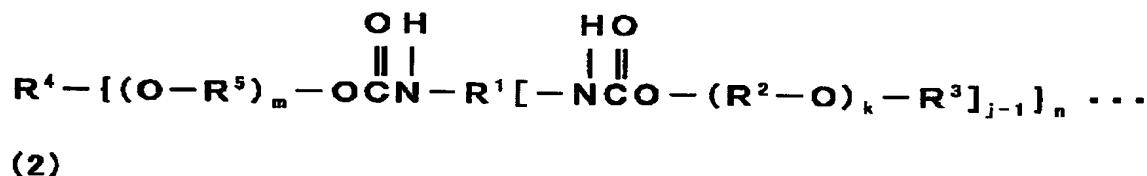
【0 0 0 5】

【化 5】



【0 0 0 6】

【化 6】



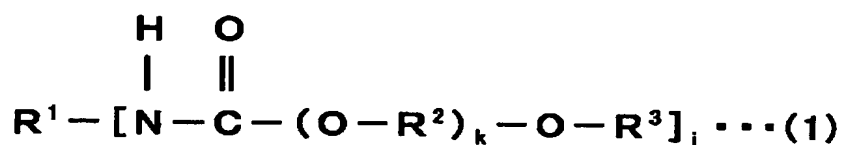
【0 0 0 7】

（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、互いに同一でも異なってもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^1$ は、ウレタン結合を有していてもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^3$ は分岐鎖または 2 級の炭化水素基を表し、 $n$ は 2 以上の数であり、 $j$ は一般式（1）においては 1 以上、一般式（2）においては 2 以上の数であり、 $k$ および $m$ は 1 ～ 5 0 0 の範囲内の数である。）で表されるウレタン系化合物とを含有し、上記ウレタン系化合物の含有量は、塗料組成物中の樹脂固形分に対して、固形分で 0.01 ～ 20 重量%であることを特徴とする水性塗料組成物である。

また、本発明は、酸価 10 ～ 100、水酸基価 30 ～ 200 および重量平均分子量 4000 ～ 2000000 を有する樹脂を中和塩基によって水性媒体中に溶解または分散した水性樹脂と、一般式（1）または（2）

【0 0 0 8】

【化7】



【0009】

【化8】



(2)

【0010】

で表されるウレタン系化合物とを含有し、上記ウレタン系化合物の含有量は、塗料組成物中の樹脂固形分に対して、固形分で0.01～20重量%であることを特徴とする水性塗料組成物である。ここで、一般式(1)および(2)において、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^5$ が互いに同一でも異なってもよい炭素数2～4のアルキレン基またはフェニルエチレン基であることが好ましく、また、 $\text{R}^3$ が炭素数8～36の分岐鎖または2級のアシル基であることが好ましい。さらに、着色成分を含んでいてもよい。

【0011】

また、さらに、1分子中に有する1級水酸基が平均0.02個以上であり、数平均分子量300～3000であり、水トレランス値が2.0以上であるポリエーテルポリオールを含んでもよい。ここで、ポリエーテルポリオールが、1分子中に少なくとも1級水酸基を1つ以上有し、かつ水酸基価が30～700であることが好ましく、1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有することがさらに好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の水性塗料組成物は、第1の水性塗料組成物および第2の水性塗料組成物

からなる。

本発明の第 1 の水性塗料組成物は、エステル部の炭素数が 1 または 2 の（メタ）アクリル酸エステルを 6 5 重量%以上含んでいる、酸価 3 ～ 5 0 の  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるエマルション樹脂と、上記一般式（1）または（2）で表されるウレタン系化合物とを含有し、上記ウレタン系化合物の含有量は、塗料組成物中の樹脂固形分に対して、固形分で 0.01 ～ 2 0 重量%であることを特徴とするものである。

#### 【0 0 1 3】

本発明の第 1 の水性塗料組成物に含まれるエマルション樹脂は、エステル部の炭素数が 1 または 2 の（メタ）アクリル酸エステルを 6 5 重量%以上含んでいる、酸価 3 ～ 5 0 の  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるものである。

#### 【0 0 1 4】

上記  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物に含まれる、エステル部の炭素数が 1 または 2 の（メタ）アクリル酸エステルの量が 6 5 重量%未満である場合、得られる複層塗膜の外観が低下する。上記エステル部の炭素数が 1 または 2 の（メタ）アクリル酸エステルとしては、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルが挙げられる。なお、（メタ）アクリル酸エステルとはアクリル酸エステルとメタアクリル酸エステルとの両方を意味するものである。

#### 【0 0 1 5】

また、上記  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物の酸価は 3 ～ 5 0 であり、好ましくは 7 ～ 4 0 である。酸価が 3 未満である場合、塗装作業性が不充分であり、5 0 を超える場合、得られる塗膜の諸性能が低下する。

このような  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物は、酸基を有する  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーを含んでいる。上記酸基を有する  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーとして、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸二量体、クロトン酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート

、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、 $\omega$ -カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、イソクロトン酸、 $\alpha$ -ハイドロ $\omega$ -[（1-オキソ-2-プロペニル）オキシ]ポリ[オキシ（1-オキソ-1,6-ヘキサンジイル）]、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、3-ビニルサリチル酸、3-ビニルアセチルサリチル酸等のカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有するものを挙げることができる。

#### 【0016】

これら酸基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーは、上述したエステル部の炭素数が1または2の（メタ）アクリル酸エステルであってもよい。これらの中で好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸二量体である。

#### 【0017】

また、上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物は、水酸基を有することができる。上記水酸基価としては、10～150であり、好ましくは20～100である。上記水酸基価が10未満である場合、十分な硬化性を得られず、150を超える場合、得られる塗膜の諸性能が低下する。このような $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物は、水酸基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーを含んでいる。上記水酸基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーとしては、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、アリルアルコール、メタクリルアルコール、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルと $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物を挙げることができる。これら水酸基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーは、上述したエステル部の炭素数が1または2の（メタ）アクリル酸エステルであってもよい。これらの中で好ましいものは、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルと $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物である。このような $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物から得られるエマルション樹脂を含んだ水性塗料組成物は、さらに後述の硬化剤を含むことによって、高い硬化性を得ることができる。

#### 【0018】

さらに、上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物は、その他の $\alpha$ 、 $\beta$ -エ

チレン性不飽和モノマー、例えば、エステル部の炭素数3以上の(メタ)アクリル酸エステル(例えば(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ)アクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニル等)、重合性アミド化合物(例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジオクチル(メタ)アクリルアミド、N-モノブチル(メタ)アクリルアミド、N-モノオクチル(メタ)アクリルアミド、2,4-ジヒドロキシ-4'-ビニルベンゾフェノン、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド等)、重合性芳香族化合物(例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルケトン、t-ブチルスチレン、パラクロロスチレン及びビニルナフタレン等)、重合性ニトリル(例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)、 $\alpha$ -オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン等)、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等)、ジエン(例えば、ブタジエン、イソプレン等)、重合性芳香族化合物、重合性ニトリル、 $\alpha$ -オレフィン、ビニルエステル、及びジエンを含むことができる。

#### 【0019】

これらは目的により選択することができるが、親水性を容易に付与する場合には(メタ)アクリルアミドを用いることが好ましい。

なお、これらのエステル部の炭素数が1または2の(メタ)アクリル酸エステル以外の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーは、上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物中の含有量が35重量%未満に設定する必要がある。

#### 【0020】

また、上記エマルション樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )は、得られる塗膜の物性の観点から、 $-20\sim 80^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

なお、上記酸価、水酸基価および $T_g$ は、上記エマルション樹脂を実測して求め

ることもできるが、上記  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物中の各種  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーの配合量から計算によって求めることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の第 1 の水性塗料組成物に含まれるエマルション樹脂は、上記  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるものである。ここで行われる乳化重合は、通常よく知られている方法を用いて行うことができる。具体的には、水、または必要に応じてアルコールなどのような有機溶剤を含む水性媒体中に乳化剤を溶解させ、加熱攪拌下、上記  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物および重合開始剤を滴下することにより行うことができる。乳化剤と水とを用いて予め乳化した  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を同様に滴下してもよい。

【 0 0 2 2 】

上記重合開始剤としては、アゾ系の油性化合物（例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）および2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）など）、および水性化合物（例えば、アニオン系の4，4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）およびカチオン系の2，2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン））；並びにレドックス系の油性過酸化物（例えば、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドおよびｔ-ブチルパーベンゾエートなど）、および水性過酸化物（例えば、過硫酸カリおよび過酸化アンモニウムなど）等が好ましい。

【 0 0 2 3 】

上記乳化剤としては、当業者によってよく使用されているものを挙げることができるが、特に、反応性乳化剤、例えば、アントックス（Antox）MS-60（日本乳化剤社製）、エレミノールJS-2（三洋化成工業社製）、アデカリアソープNE-20（旭電化社製）およびアクアロンHS-10（第一工業製薬社製）等が好ましい。

【 0 0 2 4 】

また、分子量を調節するために、ラウリルメルカプタンのようなメルカプタンお

よび $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどのような連鎖移動剤を必要に応じて用いてもよい。

反応温度は重合開始剤により決定され、例えば、アゾ系開始剤では60～90℃であり、レドックス系では30～70℃で行うことが好ましい。一般に、反応時間は1～8時間である。上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物の総量に対する重合開始剤の量は、一般に0.1～5重量%であり、0.2～2重量%であることが好ましい。

#### 【0025】

上記乳化重合は2段階で行うことができる。すなわち、まず上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物のうちの一部（以下、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物1と表す）を乳化重合し、ここに上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物の残り（以下、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物2と表す）をさらに加えて乳化重合を行うものである。上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物1と上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物2との配合組成は同一であっても異なってもよい。

#### 【0026】

高外観な複層塗膜を形成するために、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物1はアミド基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーを含有していることが好ましく、この時、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物2は、アミド基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーを含有していないことがさらに好ましい。なお、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物1および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物2を一緒にしたものが、上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物であるため、先に示した上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物の条件は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物1および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物2を一緒にしたものが満たすことになる。

#### 【0027】

このようにして得られる上記エマルション樹脂の平均粒子径は0.01～1.0 $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。上記平均粒子径が0.01 $\mu\text{m}$ 未満である場合、塗装作業性の向上が小さく、1.0 $\mu\text{m}$ を超える場合、得られる塗膜の外観

が低下する恐れがある。この平均粒子径の調節は、例えば、モノマー組成や乳化重合条件を調整することにより可能である。

【0028】

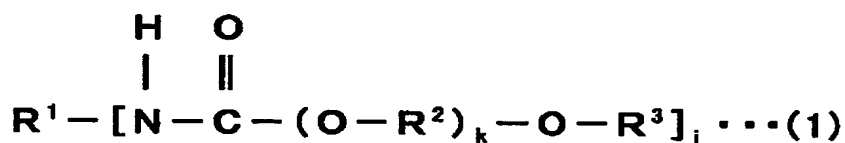
上記エマルション樹脂は、必要に応じて塩基で中和することにより、pH=5～10で用いることができる。これは、このpH領域における安定性が高いためである。この中和は、乳化重合の前または後に、ジメチルエタノールアミンやトリエチルアミンのような3級アミンを系に添加することにより行うことが好ましい。

上記エマルション樹脂の水性塗料組成物の樹脂固形分中の含有量は、5～95重量%であることが好ましく、10～85重量%であることがより好ましく、20～70重量%であることがさらに好ましい。上記含有量が上記範囲外である場合、塗装作業性や得られる塗膜の外観が低下する恐れがある。

本発明の第1の水性塗料組成物に含まれるウレタン系化合物は、一般式(1)または(2)

【0029】

【化9】



【0030】

【化10】



(2)

【0031】

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は、互いに同一でも異なってもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^1$ は、ウレタン結合を有していてもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^3$ は分

岐鎖または2級の炭化水素基を表し、 $n$ は2以上の数であり、 $j$ は一般式(1)において1以上、一般式(2)において2以上の数であり、 $k$ および $m$ は1～500の範囲内の数である。)で表されるものである。

#### 【0032】

上記一般式(1)で表されるウレタン系化合物は、例えば、 $R^1-(NCO)_j$ で表される1種または2種以上のモノまたはポリイソシアネートと、 $HO-(R^2-O)_k-R^3$ で表される1種または2種以上のポリエーテルモノアルコールとを原料として反応させることによって得ることができる。この場合、式中の $R^1 \sim R^3$ は、上記 $R^1-(NCO)_j$ および $HO-(R^2-O)_k-R^3$ によって決定される。

#### 【0033】

上記 $R^1-(NCO)_j$ で表されるモノまたはポリイソシアネートは1分子中に1個以上のイソシアネート基を有するものであれば特に限定されず、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ラウリルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート等の脂肪族モノイソシアネート；フェニルイソシアネート、トリレンイソシアネート等の芳香族モノイソシアネート；シクロヘキシルイソシアネート等の脂環族モノイソシアネートの他；メチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジプロピルエーテルジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタンジイソシアネート、3-メトキシヘキサンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルペンタンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、3-ブトキシヘキサンジイソシアネート、1,4-ブチレングリコールジプロピルエーテルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、パラキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；メタフェニレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-

トリレンジイソシアネート、ジメチルベンゼンジイソシアネート、エチルベンゼンジイソシアネート、イソプロピルベンゼンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、2,6-ナフタレンジイソシアネート、2,7-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；3,3'-ジメチルピフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメトキシピフェニルジイソシアネート等のピフェニルジイソシアネート；ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,5,2',5'-テトラメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、シクロヘキシルビス(4-イソシアントフェニル)メタン、3,3'-ジメトキシジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジメトキシジフェニルメタン-3,3'-ジイソシアネート、4,4'-ジエトキシジフェニルメタン-3,3'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチル-5,5'-ジメトキシジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジクロロジフェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-3,3'-ジイソシアネート等のフェニルメタンのジイソシアネート；1-メチルベンゼン-2,4,6-トリイソシアネート、1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリイソシアネート、1,3,7-ナフタレントリイソシアネート、ピフェニル-2,4,4'-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4,4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4,6,4'-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等のトリイソシアネート、テトライソシアネート等を挙げることができる。

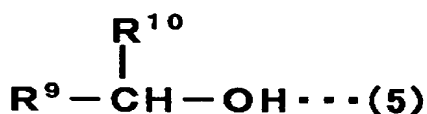
## 【0034】

上記 $\text{HO}-(\text{R}^2-\text{O})_k-\text{R}^3$ で表されるポリエーテルモノアルコールは、分岐

鎖または 2 級の 1 価アルコールのポリエーテルであれば特に限定されない。このような化合物は、分岐鎖または 2 級の 1 価アルコールにアルキレンオキサイドまたはスチレンオキサイド等を付加重合することによって得ることができる。ここでいう分岐鎖または 2 級の 1 価アルコールとは一般式 (4) または (5)

【 0 0 3 5 】

【 化 1 1 】



【 0 0 3 6 】

(式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ は炭化水素基であり、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基等である) で表されるものである。従って  $\text{R}^2$  は上記一般式 (4) または (5) において水酸基を除いた基である。得られる塗膜の耐水性の観点から、 $\text{R}^3$  はアルキル基であることが好ましく、また、炭素数の合計が 8 ～ 3 6 であることが好ましく、1 2 ～ 2 4 であることがさらに好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、付加させるアルキレンオキサイドやスチレンオキサイド等は単独重合、2 種類以上のランダム重合またはブロック重合によって得られるものであってもよい。重合度  $k$  は、得られる塗膜の外観の観点から、1 ～ 5 0 0 であることが好ましく、1 0 ～ 2 0 0 であることがさらに好ましい。また、 $\text{R}^2$  に占めるエチレン基の割合は、得られる塗膜の外観の観点から、 $\text{R}^2$  全体の 5 0 ～ 1 0 0 重量%であることが好ましく、6 5 ～ 1 0 0 重量%であることがさらに好ましい。

【 0 0 3 8 】

上記一般式 (1) で表されるウレタン系化合物を得る方法としては、例えば、 $\text{R}^1 - (\text{NCO})_j$  で表されるモノまたはポリイソシアネートと、 $\text{HO} - (\text{R}^2 - \text{O}$

)  $k-R^3$  で表されるポリエーテルモノアルコールとを、各化合物からの水酸基価とイソシアネート価との比が  $1.05/1 \sim 1.4/1$  となるように配合し、通常のポリエーテルとイソシアネートとの反応と同様に、例えば、 $80 \sim 90^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 3$  時間加熱して反応させる方法を挙げることができる。

## 【0039】

上記一般式 (2) で表されるウレタン系化合物は、例えば、上記一般式 (1) を得るための原料である  $R^1-(\text{NCO})_j$  で表されるモノまたはポリイソシアネートのうちの  $j$  が 2 以上であるポリイソシアネートと、 $\text{HO}-(R^2-\text{O})_k-R^3$  で表されるポリエーテルモノアルコールと、さらに、 $R^4-[(\text{O}-R^5)_m-\text{OH}]_n$  で表される 1 種または 2 種以上のポリエーテルポリオールとを原料として反応させることによって得ることができる。この場合、式中の  $R^1 \sim R^5$  は上記  $R^4-[(\text{O}-R^5)_m-\text{OH}]_n$ 、 $R^1-(\text{NCO})_j$ 、 $\text{HO}-(R^2-\text{O})_k-R^3$  によって決定される。

## 【0040】

上記  $R^1-(\text{NCO})_j$  で表されるモノまたはポリイソシアネートのうちの  $j$  が 2 以上であるポリイソシアネートは、1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有するものであり、具体的には、上記一般式 (1) のところで述べた  $R^1-(\text{NCO})_j$  (式中  $j$  は 2 以上である) で表されるポリイソシアネートを挙げることができる。

また、上記  $\text{HO}-(R^2-\text{O})_k-R^3$  で表されるポリエーテルモノアルコールは、分岐鎖または 2 級の 1 価アルコールのポリエーテルであれば特に限定されず、具体的には、上記一般式 (1) のところで述べたものを挙げることができる。

## 【0041】

上記  $R^4-[(\text{O}-R^5)_m-\text{OH}]_n$  で表されるポリエーテルポリオールとしては、後述するポリエーテルポリオールで述べたものを挙げることができる。ここで、付加させるアルキレンオキシドやスチレンオキシド等によって  $R^5$  が決定されるが、工業的入手が容易である点から、炭素数が  $2 \sim 4$  のアルキレンオキシドまたはスチレンオキシドであることが好ましい。付加させるアルキレンオキシドやスチレンオキシド等は単独重合、2 種類以上の重合またはブロック

重合されたものであってもよい。また重合度  $m$  は 1 ～ 5 0 0 であることが好ましく、1 ～ 2 0 0 であることがより好ましく、1 0 ～ 2 0 0 であることがさらに好ましい。また、 $R^5$  に占めるエチレン基の割合は、得られる塗膜の外観の観点から、 $R^5$  全体の 5 0 ～ 1 0 0 重量%であることが好ましく、6 5 ～ 1 0 0 重量%であることがさらに好ましい。このようなポリエーテルポリオール分子量としては、5 0 0 ～ 5 0 0 0 0 であることが好ましく、1 0 0 0 ～ 2 0 0 0 0 であることがさらに好ましい。

#### 【0 0 4 2】

上記一般式 (2) で表されるウレタン系化合物を得る方法としては、例えば、上記  $R^1 - (NCO)_j$  で表される 1 種または 2 種以上のポリイソシアネートと  $HO - (R^2 - O)_k - R^3$  で表される 1 種または 2 種以上のポリエーテルモノアルコールと、 $R^4 - [(O - R^5)_m - OH]_n$  で表される 1 種または 2 種以上のポリエーテルポリオールとを、各化合物からの水酸基価とイソシアネート価との比が 1 . 0 5 / 1 ～ 1 . 4 / 1 となるように配合し、通常のポリエーテルとイソシアネートとの反応と同様に、例えば、8 0 ～ 9 0 ℃ で 1 ～ 3 時間加熱して反応させる方法を挙げることができる。

#### 【0 0 4 3】

上記一般式 (1) または (2) で表されるウレタン系化合物の水性ベース塗料の樹脂固形分に対する含有量は、0 . 0 1 ～ 2 0 重量%であり、0 . 1 ～ 1 0 重量%であることが好ましい。上記含有量が 0 . 0 1 重量%未満である場合、得られる塗膜の外観の向上が不十分であったり、水性塗料が後述の着色成分として光輝材を含む際に、得られる塗膜のフリップフロップ性の向上が不十分であったり、また、2 0 重量%を超える場合、得られる塗膜の諸性能が低下する恐れがある。

#### 【0 0 4 4】

本発明の第 2 の水性塗料組成物は、酸価 1 0 ～ 1 0 0、水酸基価 3 0 ～ 2 0 0 および重量平均分子量 4 0 0 0 ～ 2 0 0 0 0 0 0 を有する樹脂を、中和塩基によって水性媒体中に溶解または分散した水性樹脂と、

上記一般式 (1) または (2) で表されるウレタン系化合物とを含有し、上記ウレタン系化合物の含有量は、塗料組成物中の樹脂固形分に対して、固形分で 0 .

0 1 ~ 2 0 重量%であることを特徴とする水性塗料組成物である。

【 0 0 4 5 】

本発明の第 2 の水性塗料組成物に含まれるウレタン系化合物は、具体的には、先の第 1 の水性塗料組成物のところで述べたものと同じものを挙げる事ができる。

本発明の第 2 の水性塗料組成物に含まれる水性樹脂は、上記酸価 1 0 ~ 1 0 0 、水酸基価 3 0 ~ 2 0 0 および重量平均分子量 4 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 0 を有する樹脂を、中和塩基によって水性媒体中に溶解または分散したものである。

【 0 0 4 6 】

上記酸価が 1 0 未満である場合、貯蔵安定性が低下し、1 0 0 以上である場合、得られる塗膜の耐水性が低下する。また、上記水酸基価が 3 0 未満である場合、硬化性および貯蔵安定性が低下し、2 0 0 を超える場合、得られる塗膜の耐水性が低下する。さらに、上記重量平均分子量が 4 0 0 0 未満である場合、得られる塗膜の性能および物性が低下し、2 0 0 0 0 0 0 を超える場合、得られる塗膜の平滑性が低下したり、樹脂の取り扱いが困難になる。なお、上記重量平均分子量は G P C によって決定することができる。

【 0 0 4 7 】

このような樹脂としては特に限定されず、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの変性樹脂等を挙げる事ができるが、得られる塗膜の性能および物性の観点からアクリル樹脂、ポリエステル樹脂およびアルキド樹脂であることが好ましい。上記アクリル樹脂としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸等のカルボン酸基含有エチレン性不飽和モノマーおよび(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の水酸基含有エチレン性不飽和モノマー、さらに必要に応じてスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、スチレン等のその他のエチレン性不飽和モノマーを原料として、当業者によってよく知られている常法によって重合して得ることができる。

【 0 0 4 8 】

また、上記ポリエステル樹脂としては特に限定されず、例えば、アジピン酸、無水マレイン酸等の多価カルボン酸成分、および、1, 6 - ヘキサンジオール、ネ

オペンチルグリコール等の多価アルコール、さらに必要に応じて、安息香酸、 $\epsilon$ -ブチル安息香酸等モノカルボン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシピバリン酸等のヒドロキシカルボン酸、カージュラ E（シエル化学社製）等のモノエポキシaid化合物、および、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等のラクトン類等を原料として、当業者によってよく知られている常法によって縮重合して得ることができる。

【0049】

さらに、アルキド樹脂としては、上記ポリエステル樹脂の原料と、例えば、ヤシ油、パーム核油等の油脂成分とを原料として縮重合して得ることができる。

上記中和塩基としては、アルカリ金属の水酸化物およびアンモニアのような無機塩基、およびメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピペラジン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルドデシルアミンなどのアミンがある。トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンが好ましい。

【0050】

上記水性樹脂は、上記樹脂の酸価に対して 0.3～1.2 当量、好ましくは 0.5～1.0 当量の上記中和塩基を含む水性媒体中に溶解または分散させることによって得ることができる。

上記水性樹脂の水性塗料組成物の樹脂固形分中の含有量は、5～95 重量%であることが好ましく、10～85 重量%であることがより好ましく、20～70 重量%であることがさらに好ましい。上記含有量が上記範囲外である場合、塗装作業性や得られる塗膜の外観が低下する恐れがある。

【0051】

本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物は、さらに、ポリエーテルポリオールを含むことができる。このようなポリエーテルポリオールは、1 分子中に有する

1 級水酸基が平均 0. 0 2 個以上であり、0. 0 4 個以上であることが好ましく、1 個以上であることがさらに好ましい。上記 1 級水酸基が 0. 0 2 個未満である場合、得られる塗膜の諸性能が低下する。また、上記ポリエーテルポリオールはこの 1 級水酸基の他、2 級および 3 級水酸基を有していてもよく、得られる塗膜の諸性能の観点から、これらを含めた 1 分子中の全水酸基の個数は 3 個以上であることが好ましい。また、上記ポリエーテルポリオールの水酸基価としては、3 0 ~ 7 0 0 であることが好ましく、5 0 ~ 5 0 0 であることが好ましい。上記水酸基価が上記範囲外である場合、塗料の貯蔵安定性が低下したり、得られる塗膜の諸性能が低下する恐れがある。

#### 【0 0 5 2】

また、上記ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、3 0 0 ~ 3 0 0 0 であり、4 0 0 ~ 2 0 0 0 であることが好ましい。上記数平均分子量が上記範囲外である場合、3 0 0 未満である場合、得られる塗膜の諸性能が低下する。なお、上記数平均分子量は、ポリスチレンを標準とする G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) にて決定することができる。

#### 【0 0 5 3】

さらに、上記ポリエーテルポリオールの水トレランス値は 2. 0 以上であり、3. 0 以上であることが好ましい。上記水トレランス値が 2. 0 未満である場合、塗料の安定性が低下し得られる塗膜の外観が低下する。なお、上記水トレランス値とは、親水性の度合を評価するためのものであり、その値が高いほど親水性が高いことを意味する。上記水トレランス値の測定方法は、2 5 ℃の条件下で、1 0 0 m l ビーカー内に上記ポリエーテルポリオール 0. 5 g をアセトン 1 0 m l に混合して分散させ、この混合物にビュレットを用い、イオン交換水を徐々に加え、この混合物が白濁を生じるまでに要するイオン交換水の量 (m l) を測定する。このイオン交換水の量 (m l) を水トレランス値とする。

#### 【0 0 5 4】

この方法では、例えば、ポリエーテルポリオールが疎水性である場合、最初はポリエーテルポリオールとアセトンとが良相溶状態であったものが、少量のイオン交換水の添加により、不相溶状態となり、測定系に白濁を生じる。逆に、ポリエ

ーテルポリオールが親水性である場合、ポリエーテルポリオールの親水性が高いものほど白濁を生じるまでに多くのイオン交換水を要する。従って、この方法によりポリエーテルポリオールの親水性／疎水性の度合を測定することができる。

【 0 0 5 5 】

本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物が上記ポリエーテルポリオールを含む場合、その含有量は、塗料樹脂固形分中に 1 ～ 4 0 重量%であることが好ましく、3 ～ 3 0 重量%であることがさらに好ましい。上記含有量が 1 重量%未満である場合、得られる塗膜の外観が低下し、4 0 重量%を超える場合、得られる塗膜の諸性能が低下する恐れがある。

【 0 0 5 6 】

このようなポリエーテルポリオールとしては、具体的には、活性水素原子含有化合物にアルキレンオキサイドが付加した化合物を挙げることができる。上記活性水素原子含有化合物としては、多価アルコール、多価フェノール、多価カルボン酸類等を挙げることができ、例えば、水；上記第 2 の水性塗料組成物中の水性樹脂で述べた多価アルコール成分や、ジグリセリン、ソルビタン等の 4 価アルコール；アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリグリセリン等の 5 価アルコール；ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の 6 価アルコール；蔗糖等の 8 価アルコール；ポリグリセリン等の多価アルコール類、ピロガロール、ヒドロキノン、フロログルシン等の多価フェノールやビスフェノール A、ビスフェノールスルホン等のビスフェノール類の多価フェノール類；上記第 2 の発明の水性塗料組成物中の水性樹脂で述べた多価カルボン酸成分およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

特に 1 分子中に有する全水酸基が 3 個以上であるポリエーテルポリオールを形成するのに用いられる 3 価以上のアルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトール等が好ましい。

上記アルキレンオキサイドとしては、具体的には、エチレンオキサイド、プロピ

レンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドが挙げられ、これらは2種以上を併用することができる。2種以上を併用する場合の付加形式はブロックもしくはランダムの内いずれでもよい。

【0058】

このようなポリエーテルポリオールで、市販されているものとしては、例えば、プライムポールPX-1000、サンニックスSP-750、PP-400（上記いずれも三洋化成工業社製）、PTMG-650（三菱化学社製）等を挙げることができる。

上記ポリエーテルポリオールは、通常アルカリ触媒の存在下、上記活性水素含有化合物に対して上記アルキレンオキサイドを、常法により常圧または加圧下、60～160℃の温度で付加反応を行うことにより得られる。

【0059】

さらに、上記ポリエーテルポリオールは、顔料分散性を向上させるために特開昭59-138269号公報で示されるように、後述するアミノ樹脂やヒドロキシエチルエチレンイミン（例えば、相互薬工の「HEA」）、2-ヒドロキシプロピル-2-アジリジニルエチルカルボキシレート（例えば相互薬工「HPAC」）などの塩基性物質を変性剤として変性することができる。上記変性剤の量は上記ポリエーテルポリオールに対し1～10重量%であることが好ましい。上記変性剤の量が1重量%未満である場合、十分な変性効果が得られず、10重量%を超える場合、変性後のポリエーテルポリオールの安定性が悪くなる恐れがある。

【0060】

本発明の第1および第2の水性塗料組成物は、上記成分の他に、得られる塗膜に美観および意匠性を付与するために、着色成分を含んでいてもよい。このような着色成分としては、着色顔料および光輝材を挙げることができる。上記着色顔料としては、例えば有機系のアゾキレート系顔料、不溶性アゾ系顔料、縮合アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、金属錯体顔料等が挙げられ、無機系では黄鉛、黄色酸化鉄、ベンガラ、カーボンブラック、二酸化チタン等を挙げることができる。また、上記光輝材としては、形状は特

に限定されず、また着色されていてもよいが、例えば、平均粒径（D50）が2～50 $\mu\text{m}$ であり、かつ厚さが0.1～5 $\mu\text{m}$ である鱗片状ものが好ましい。また、平均粒径が10～35 $\mu\text{m}$ の範囲のものが光輝感に優れていてさらに好ましい。具体的には、アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、スズ、酸化アルミニウム等の金属または合金等の無着色あるいは着色された金属製光輝材およびその混合物が挙げられる。この他に干渉マイカ顔料、ホワイトマイカ顔料、グラファイト顔料などもこの中に含まれるものとする

## 【0061】

上記第1および第2の水性塗料組成物に含まれる固形分中の着色成分の濃度としては、0.1～50重量%であることが好ましく、0.5～40重量%であることがより好ましく、1.0～30重量%であることがさらに好ましい。上記濃度が0.1重量%未満である場合、十分な着色効果が得られず、50重量%を超える場合、得られる塗膜の外観が低下する恐れがある。また、着色成分として光輝材が含まれる場合、その着色成分の濃度としては、一般的に18.0重量%以下であり、0.01～15.0重量%であることが好ましく、0.01～13.0重量%であることがさらに好ましい。

## 【0062】

また、光輝材として鱗片状のものを含有する場合は、さらに、リン酸基含有アクリル樹脂を含有することが好ましい。このリン酸基含有アクリル樹脂は、下記の一般式（3）で表されるモノマーとその他のエチレン性モノマーとを共重合して得られるアクリル樹脂である。

## 【0063】

## 【化12】



## 【0064】

（式中、Xは水素原子又はメチル基、Yは炭素数2～4のアルキレン基、hは3～30の整数を表す。）

上記リン酸基含有アクリル樹脂は、上記鱗片状光輝材を良好に分散するために使

用される。上記リン酸基含有アクリル樹脂は、数平均分子量 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 であることが好ましい。上記数平均分子量が 1 0 0 0 未満である場合、鱗片状光輝材の分散を充分に行うことができない場合があり、数平均分子量が 5 0 0 0 0 を超える場合、得られる塗膜の外観が悪化する恐れがある。

#### 【 0 0 6 5 】

また、上記リン酸基含有アクリル樹脂は、固形分酸価が 1 5 ~ 2 0 0 であり、さらに、その酸価のうちリン酸基による酸価が 1 0 ~ 1 5 0 であることが好ましい。酸価が 1 5 未満である場合、鱗片状光輝材の分散を充分に行うことができない恐れがあり、また、酸価が 2 0 0 を超える場合、水性塗料組成物の貯蔵安定性が低下する恐れがある。

#### 【 0 0 6 6 】

さらに、上記リン酸基含有アクリル樹脂は、硬化性確保のための水酸基価を有していてもよく、その値は 2 0 ~ 2 0 0 であることが好ましい。

上記リン酸基含有アクリル樹脂は、塗料樹脂固形分 1 0 0 重量部に対し、0. 0 1 ~ 5 重量部含有されていることが好ましく、更に好ましくは 0. 1 ~ 4 重量部、特に好ましくは 0. 2 ~ 3 重量部含有される。リン酸基含有アクリル樹脂の含有量が少なすぎると、塗膜の諸性能が低下する場合がある。またリン酸基含有アクリル樹脂の含有量が多すぎると、塗料の貯蔵安定性が悪くなる。

上記一般式 ( 3 ) で表されるモノマーの具体例としては、例えば、アシッドホスホオキシヘキサ ( オキシプロピレン ) モノメタクリレート、アシッドホスホオキシドデカ ( オキシプロピレン ) モノメタクリレート等が挙げられる。

上記その他のエチレン性モノマーは、上記一般式 ( 3 ) で表されるモノマーと共重合し得るエチレン性モノマーであり、複数種のモノマー混合物であってよい。また、得られた共重合体、すなわちアクリル樹脂が硬化剤により硬化し得るためのものである。具体的には、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性基または水酸基を有するモノマーを挙げることができる。

#### 【 0 0 6 7 】

本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物は、着色成分として金属製の光輝材を含んでいる場合、光輝材に対する腐食防止剤として、あるいは光輝材のぬれ性を

良くし、得られる複層塗膜の物性を向上するために、アルキル基を有することが好ましい。上記アルキル基の炭素数としては 8 ～ 1 8 であることが好ましく、1 0 ～ 1 4 であることがさらに好ましい。上記炭素数が 8 未満である場合、ぬれ性が低下して密着性が低下し、1 8 を超える場合、塗料中で化合物の結晶が析出し、不具合が生じる恐れがある。

## 【 0 0 6 8 】

また、上記化合物の H L B は、3 ～ 1 2 であることが好ましく、4 ～ 8 であることがさらに好ましい。上記 H L B が上記範囲外である場合、ぬれ性の低下が起こる恐れがある。なお、H L B は、重量分率に基づくグリフィン式： $H L B = 2 0 \times (M H / M)$  [式中、M H は親水基部分の分子量、M は活性剤の分子量を意味する] から求めることができる。また、親水基部分の分子量はリン酸エステル、スルホン酸、カルボン酸の分子量を用いて求めることができる。

## 【 0 0 6 9 】

このような化合物として、具体的には、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、モノーまたはジージソデシルアシッドホスフェート、モノーまたはジトリデシルアシッドホスフェート、モノーまたはジラウリルアシッドホスフェート、モノーまたはジノニルフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。

本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物が上記化合物を含む場合、上記化合物の含有量は、塗料樹脂固形分に対して 0.1 ～ 5 重量%であることが好ましく、0.2 ～ 2 重量%であることがさらに好ましい。上記含有量が 0.1 重量%未満である場合、密着性が低下し、5 重量%を超える場合、耐水性が低下する恐れがある。

## 【 0 0 7 0 】

本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物には、必要によりその他の塗膜形成性樹脂を含んでいてもよい。このようなものとしては、特に限定されるものではないが、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の塗膜形成性樹脂を利用することができる。

また、上記その他の塗膜形成性樹脂は、数平均分子量が 3 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 であることが好ましく、6 0 0 0 ～ 3 0 0 0 0 であることがさらに好ましい。上記

数平均分子量が 3 0 0 0 未満である場合、塗装作業性および硬化性が充分でなく、また、5 0 0 0 0 を超える場合、塗装時の不揮発分が低くなりすぎ、逆に塗装作業性が低下する恐れがある。

【0 0 7 1】

上記その他の塗膜形成性樹脂は酸基を有していることが好ましく、樹脂固形分酸価が 1 0 ～ 1 0 0 であることが好ましく、2 0 ～ 8 0 であることがさらに好ましい。上記酸価が 1 0 未満である場合、樹脂の水分散性が低下し、1 0 0 を超える場合、得られる塗膜の諸性能が低下する恐れがある。また、上記その他の塗膜形成性樹脂は水酸基を有していることが好ましく、水酸基価が 2 0 ～ 1 8 0 であることが好ましく、3 0 ～ 1 6 0 であることがさらに好ましい。上記水酸基価が 2 0 未満である場合、得られる塗膜の硬化性が低下し、1 8 0 を超える場合、得られる塗膜の諸性能が低下する恐れがある。

【0 0 7 2】

本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物に上記その他の塗膜形成性樹脂が含まれる場合、水性塗料組成物の樹脂固形分中の含有量は、9 5 ～ 5 重量%であることが好ましく、9 0 ～ 1 5 重量%であることがより好ましく、8 0 ～ 3 0 重量%であることがさらに好ましい。

また、本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物には、硬化剤を含むことができる。上記硬化剤としては、塗料一般に用いられているものを挙げることができ、具体的には、アミノ樹脂、ブロックイソシアネート、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、金属イオン等を挙げることができるが、得られる塗膜の諸性能、コストの点からアミノ樹脂および／またはブロックイソシアネートが好ましい。

【0 0 7 3】

上記硬化剤としてのアミノ樹脂は、特に限定されるものではなく、水溶性メラミン樹脂あるいは非水溶性メラミン樹脂を用いることができる。さらに、水性塗料組成物の安定性の観点から、メラミン樹脂のなかでも水トレランス値が 3 . 0 以上のものを用いることが好ましい。なお、上記水トレランス値は、先のポリエーテルポリオールで述べた方法と同様にして測定することができる。

## 【 0 0 7 4 】

また、上記ブロックイソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートに活性水素を有するブロック剤を付加させることによって得ることができるものであり、加熱によりブロック剤が解離してイソシアネート基が発生し、上記樹脂成分中の官能基と反応し硬化するものを挙げることができる。

## 【 0 0 7 5 】

本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物にこれらの硬化剤が含まれる場合、その含有量は水性塗料組成物中の樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して、硬化性の観点から、2 0 ～ 1 0 0 重量部であることが好ましい。

本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物中には、上記成分の他に塗料に通常添加される添加剤、例えば、表面調整剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、消泡剤等を配合してもよい。これらの配合量は当業者の公知の範囲である。

## 【 0 0 7 6 】

本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物の製造方法は、特に限定されず、顔料等の配合物をニーダーやロール等を用いて混練、サンドグラインドミルやディスパー等を用いて分散する等の当業者に周知の全ての方法を用いることができる。本発明の第 1 および第 2 の水性塗料組成物は、通常、被塗装物に対しこれを当業者によってよく知られている方法で塗布して塗膜を形成するのに用いられる。上記塗布方法としては、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、静電塗装等を例示することができる。得られる塗膜の膜厚は用途により変化するが、一般的には乾燥膜厚で 5 ～ 3 0  $\mu$  m であることが好ましい。

## 【 0 0 7 7 】

さらに、得られた塗膜を加熱硬化させてもよい。加熱硬化させることで、塗膜の物性および諸性能が向上する。加熱温度としては、本発明の水性塗料組成物の種類に応じて適宜設定することができるが、一般には、8 0 ～ 1 8 0  $^{\circ}$  C に設定されていることが好ましく、加熱時間は加熱温度に応じて任意に設定することができる。

## 【0078】

また、本発明の第1および第2の水性塗料組成物を自動車外板用のベース塗料として用いて、複層塗膜を形成することもでき、具体的には、必要により下塗りおよび／または中塗りを施された被塗装物に対して本発明の第1および第2の水性塗料組成物を塗布し、その上にクリアー塗料を塗布した後、加熱硬化することによって複層塗膜を得ることができる。

## 【0079】

この方法では、ベース塗料を塗布して得られるベース塗膜を焼き付け硬化した後、その上にクリアー塗料を塗布してもよいが、工程短縮の観点から、得られるベース塗膜を焼き付け硬化せずに、その上に続けてクリアー塗料を塗布する、いわゆる2コート1バークであることが好ましい。なお、さらに良好な塗膜外観を得るために、クリアー塗料を塗布する前に、ベース塗膜を予め40～100℃で2～10分間加熱しておくことが好ましい。

## 【0080】

このような複層塗膜を得るためのベース塗料の塗布方法および膜厚としては、上述した塗布方法および膜厚を挙げることができる。

また、クリアー塗料としては特に限定されず、具体的には、塗膜形成性樹脂および硬化剤等を含有する当業者によってよく知られたものを挙げることができる。さらに、意匠性を妨げない程度であれば、着色成分を含有することもできる。このようなクリアー塗料の形態としては、溶剤型、水性型および粉体型のものを挙げることができる。

## 【0081】

さらに、クリアー塗料の塗布方法としては特に限定されず、回転霧化型静電塗装等を挙げることができる。得られるの膜厚は用途により変化するが、一般的には乾燥膜厚で10～80 $\mu$ mであることが好ましい。得られたクリアー塗膜は、上述したようにベース塗膜とともに加熱硬化することが好ましい。

## 【0082】

上記加熱硬化温度は、架橋密度および得られる複層塗膜の物性の観点から、80～180℃に設定されていることが好ましい。加熱硬化時間は加熱硬化温度に応

じて任意に設定することができる。

このようにして得られる複層塗膜の膜厚は、一般には 3 0 ~ 3 0 0  $\mu$ m である。

#### 【実施例】

以下、具体的な実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。なお、以下において「部」とあるのは「重量部」を意味する。

#### 【0083】

##### 製造例 1 水分散型樹脂 A-1 の製造

イオン交換水 1 9 4. 1 部を仕込んだ反応容器に、アデカリアソープ NE-2 0 (旭電化社製  $\alpha$ -{1-[ (アリルオキシ) メチル] -2-(ノニルフェノキシ) エチル}- $\omega$ -ヒドロキシオキシエチレン、固形分 8 0 重量%水溶液) 0. 2 部と、アクアロン HS-1 0 (第一工業製薬社製ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステル) 0. 2 部とを加え、窒素気流中で混合攪拌しながら 8 0  $^{\circ}$ C に昇温した。次いで、第 1 段目の  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物として、アクリル酸メチル 1 8. 5 部、アクリル酸エチル 3 1. 7 部、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 5. 8 部、スチレン 1 0. 0 部、アクリルアミド 4. 0 部、アデカリアソープ NE-2 0 を 0. 3 部、アクアロン HS-1 0 を 0. 2 部、およびイオン交換水 7 0 部からなるモノマー混合物と、過硫酸アンモニウム 0. 2 部、およびイオン交換水 7 部からなる開始剤溶液とを 2 時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、1 時間同温度で熟成を行った。

さらに、8 0  $^{\circ}$ C で第 2 段目の  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物として、アクリル酸エチル 2 4. 5 部、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 2. 5 部、メタクリル酸 3. 1 部、アクアロン HS-1 0 を 0. 3 部、およびイオン交換水 3 0 部からなるモノマー混合物と、過硫酸アンモニウム 0. 1 部、およびイオン交換水 3 部からなる開始剤溶液とを 0. 5 時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、2 時間同温度で熟成を行った。

#### 【0084】

次いで、4 0  $^{\circ}$ C まで冷却し、4 0 0 メッシュフィルターで濾過した。さらに 1 0

重量%ジメチルアミノエタノール水溶液を加えpH7に調整し、平均粒子径110nm、不揮発性分24%、固形分酸価20、水酸基価40、Tg0℃の水分散型樹脂A-1を得た。

#### 製造例2 水溶性樹脂B-1の製造

反応容器にジプロピレングリコールメチルエーテル23.9部およびプロピレングリコールメチルエーテル16.1部を加え、窒素気流中で混合攪拌しながら120℃に昇温した。次いで、アクリル酸エチル54.5部、メタクリル酸メチル12.5部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル14.7部、スチレン10.0部、メタクリル酸8.5部の混合溶液とジプロピレングリコールメチルエーテル10.0部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2.0部からなる開始剤溶液とを3時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、0.5時間同温度で熟成を行った。

#### 【0085】

さらに、ジプロピレングリコールメチルエーテル5.0部およびt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.3部からなる開始剤溶液を0.5時間にわたり反応容器に滴下した。滴下終了後、1時間同温度で熟成を行った。

次いで、脱溶剤装置により、減圧下(70 Torr)110℃で溶剤を16.1部留去した後、イオン交換水187.2部及びジメチルアミノエタノール8.8部を加えて、不揮発分は31%、数平均分子量が27000、固形分酸価56、水酸基価70、粘度は15000 mPa・s(測定機器;東機産業社製R型シリーズ500、円錐型回転式粘度計、測定条件;1.34度コーン、1rpm/25℃)の水溶性樹脂B-1を得た。

#### 【0086】

#### 製造例3 水溶性樹脂B-2の製造

反応容器にイソフタル酸200.0部、無水フタル酸179.0部、トリメチロールプロパン150.0部、ネオペンチルグリコール295.0部、ジブチルスズオキサイド2部を仕込み、窒素気流中で加熱し原料を融解させた後、混合攪拌しながら170℃まで徐々に昇温した。その後さらに3時間かけて220℃まで昇温しながら、脱水エステル交換させた。酸価が10となったところで150℃

まで冷却した。さらに、ヘキサヒドロフタル酸 1 1 0 . 0 部を加えて 1 時間反応させて反応を終了した。さらに、1 0 0 ℃まで冷却した後、ブチルセロソルブ 1 1 2 . 0 部を加えて樹脂を得た。

#### 【0 0 8 7】

得られた樹脂を 6 0 ℃に冷却し、ジメチルエタノールアミン 8 0 . 0 部およびイオン交換水を加えて、不揮発分が 5 0 %、固形分酸価 5 0、水酸基価 6 5、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）によって得られた重量平均分子量が 1 0 0 0 0、粘度は 5 0 0 0 m P a · s（測定機器；東機産業社製 R 型シリーズ 5 0 0、円錐型回転式粘度計、測定条件；1 . 3 4 度コーン、1 r p m / 2 5 ℃）の水溶性樹脂 B - 2 を得た。

#### 【0 0 8 8】

#### 製造例 4 リン酸基含有アクリル樹脂の製造

反応容器にメトキシプロパノール 2 3 部を加え、窒素気流中で混合攪拌しながら 1 2 0 ℃に昇温した。次いで、メトキシプロパノール 7 部に、ホスマー P P（ユニケミカル社製アシッドホスホオキシヘキサ（オキシプロピレン）モノメタクリレート）1 5 部を溶解した溶液 2 2 部とアクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 2 . 3 部、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 7 . 0 部、メタクリル酸ラウリル 7 . 5 部、スチレン 4 . 4 部、メタクリル酸 3 . 8 部の混合溶液とメトキシプロパノール 4 . 5 部、アゾビスイソブチロニトリル 0 . 9 部からなる開始剤溶液とを 3 時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、0 . 5 時間同温度で熟成を行った。

#### 【0 0 8 9】

さらにメトキシプロパノール 0 . 5 部、アゾビスイソブチロニトリル 0 . 5 部からなる開始剤溶液を 0 . 5 時間にわたり反応容器に滴下した。滴下終了後、1 . 5 時間同温度で熟成を行った後、メトキシプロパノール 1 3 . 7 部を加え、不揮発分は 5 0 %、固形分酸価 6 1、水酸基価 6 0、数平均分子量 5 0 0 0 のリン酸基含有アクリル樹脂を得た。

#### 【0 0 9 0】

#### 製造例 5 光輝材ペースト C - 1 の製造

2-エチルヘキシルグリコール 30 部にアルペースト MH 8 8 0 1 (旭化成社製アルミニウム顔料ペースト) 21 部を溶解し、次に卓上ディスパーで攪拌しながら、プライムポール PX-1 0 0 0 (三洋化成社製 2 官能ポリエーテルポリオール) 10 部、上記リン酸基含有アクリル樹脂 5 部、ラウリルアシッドフォスフェート 0.3 部を徐々に添加し、アルミニウムを含有した光輝材ペースト C-1 を得た。

#### 製造例 6 光輝材ペースト C-2 の製造

2-エチルヘキシルグリコール 30 部にアルペースト MH 8 8 0 1 (旭化成社製アルミニウム顔料ペースト) 4.6 部を溶解し、次に卓上ディスパーで攪拌しながら、プライムポール PX-1 0 0 0 を 10 部、サイメル 2 0 4 (三井サイテック社製イミノ基型メラミン樹脂) を 38.0 部、上記リン酸基含有アクリル樹脂 4.0 部、ラウリルアシッドフォスフェート 0.3 部を徐々に添加し、アルミニウムを含有した光輝材ペースト C-2 を得た。

【0 0 9 1】

#### 製造例 7 光輝材ペースト C-3 の製造

メトキシプロパノールとイオン交換水とを 1 : 1 で混合した溶液 14 部にイリオジン NP ラセット W I I (メルク社製) 3.1 部、イリオジン 5 0 2 W I I (メルク社製) 3.8 部を溶解し、マイカを含有した光輝材ペースト C-3 を得た。

#### 製造例 8 着色顔料ペースト D-1 の製造

水溶性樹脂 B-1 を 67.0 部、イオン交換水 23.2 部、シンカシャマゼンタ B R T-3 4 3 D (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 9.8 部を予備混合を行った後、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加え、室温で 1 時間混合分散し、粒度 5  $\mu$ m 以下の着色顔料ペースト D-1 を得た。

【0 0 9 2】

#### 製造例 9 着色顔料ペースト D-2 の製造

水溶性樹脂 B-1 を 64.3 部、イオン交換水 26.3 部、ペリンドマルーン R-6 4 3 6 (バイエル社製) 9.4 部としたこと以外は製造例 8 と同様にして、粒度 5  $\mu$ m 以下の着色顔料ペースト D-2 を得た。

#### 製造例 10 着色顔料ペースト D-3 の製造

水溶性樹脂 B-2 を 1 0 0 . 0 部、イオン交換水 2 8 . 9 部、ジメチルアミノエタノール 0 . 3 部、デグサカーボン FW-2 8 5 (デグサ A G 社製) 5 . 1 部としたこと以外は製造例 8 と同様に、粒度 5  $\mu$  m 以下の着色顔料ペースト D-3 を得た。

【0 0 9 3】

#### 製造例 1 1 着色顔料ペースト D-4 の製造

水溶性樹脂 B-2 を 5 0 . 0 部、イオン交換水 1 7 . 9 部、ルチル型二酸化チタン 3 4 . 5 部、硫酸バリウム 3 4 . 4 部、タルク 6 部、カーボンブラック 0 . 1 部としたこと以外は製造例 8 と同様に、粒度 5  $\mu$  m 以下の着色顔料ペースト D-4 を得た。

#### 実施例 1 水性塗料組成物 1

水分散型樹脂 A-1 を 2 5 0 . 0 部、水溶性樹脂 B-1 を 3 2 . 3 部、光輝顔料ペースト C-1 を 6 1 . 3 部、サイメル 2 0 4 を 2 5 . 3 部、アデカノール SDX-1 0 1 4 (旭電化社製ウレタン系化合物、有効成分 3 0 重量%) を 1 . 7 部混合攪拌し、1 0 重量%ジメチルアミノエタノール水溶液を加え pH=8 に調整し、均一分散した水性塗料組成物 1 を得た。

#### 実施例 2 水性塗料組成物 2

アデカノール SDX-1 0 1 4 を 3 . 3 部混合したこと以外は実施例 1 と同様に、水性塗料組成物 2 を得た。

【0 0 9 4】

#### 実施例 3 水性塗料組成物 3

水分散型樹脂 A-1 を 1 0 8 . 3 部、光輝材ペースト C-2 を 8 6 . 9 部、光輝材ペースト C-3 を 2 0 . 9 部、着色顔料ペースト D-1 を 8 1 . 9 部、着色顔料ペースト D-2 を 8 5 . 3 部、アデカノール SDX-1 0 1 4 を 1 . 5 部混合攪拌し、1 0 重量%ジメチルアミノエタノール水溶液を加え pH=8 に調整し、均一分散した水性塗料組成物 3 を得た。

#### 実施例 4 水性塗料組成物 4

水分散型樹脂 A-1 を 1 4 5 . 8 部、水溶性樹脂 B-1 を 4 . 0 部、着色顔料ペースト D-3 を 1 1 6 . 4 部、2-エチルヘキシルグリコール 2 2 部、プライム

ポール P X - 1 0 0 0 を 1 0 部、マイコート X M - 2 5 4 1 を 3 8 . 0 部、ラウ  
リルアシッドフオスフェート 0 . 3 部、アデカノール S D X - 1 0 1 4 を 5 . 5  
部混合攪拌し、1 0 重量%ジメチルアミノエタノール水溶液を加え p H = 8 に調  
整し、均一分散した水性塗料組成物を得た。

#### 実施例 5 水性塗料組成物 5

水溶性樹脂 B - 2 を 5 5 . 0 部、着色顔料ペースト D - 4 を 1 4 2 . 9 部、ヘキ  
サメトキシメチロールメラミンを 2 2 . 5 部、p - トルエンスルホン酸を 0 . 3  
部、アデカノール S D X - 1 0 1 4 を 1 . 5 部、イオン交換水を 8 0 . 0 部を混  
合攪拌し、水性塗料組成物 5 を得た。

【 0 0 9 5 】

#### 比較例 1 水性塗料組成物 6

アデカノール S D X - 1 0 1 4 を添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にし  
て、水性塗料組成物 6 を得た。

#### 比較例 2 水性塗料組成物 7

アデカノール S D X - 1 0 1 4 を 1 0 部添加したこと以外は実施例 1 と同様にし  
て、水性塗料組成物 7 を得た。

#### 比較例 3 水性塗料組成物 8

アデカノール S D X - 1 0 1 4 を添加しなかったこと以外は実施例 3 と同様にし  
て、水性塗料組成物 8 を得た。

#### 比較例 4 水性塗料組成物 9

アデカノール S D X - 1 0 1 4 を添加しなかったこと以外は実施例 4 と同様にし  
て、水性塗料組成物 9 を得た。

#### 比較例 5 水性塗料組成物 1 0

アデカノール S D X - 1 0 1 4 を添加しなかったこと以外外は実施例 5 と同様に  
して、水性塗料組成物 1 0 を得た。

【 0 0 9 6 】

#### 評価試験

実施例 2 および比較例 1 で得られた水性塗料組成物 2 および 6 に対して、剪断速  
度（シェア）に対する粘性挙動を評価した。また、実施例 1 ～ 5 および比較例 1

～5にて得られた水性塗料組成物において塗装板を作製し、目視外観および平滑性を評価した。

#### ＜粘性挙動＞

25℃における実施例2および比較例1で得られた水性塗料組成物2および6の粘性挙動を、R型シリーズ500（東機産業社製円錐型回転式粘度計）を用い、1.34度コーンにて測定した。測定方法としては、0.5rpmを出発点として1分後に粘度を測定した後、回転速度を増加させ、1rpmに固定して1分後に測定した。さらに回転速度を増加させ、2.5rpmに固定して1分後に測定した。このようにして、0.5rpm、1rpm、2.5rpm、5rpm、10rpm、20rpm、50rpm、100rpmの各回転速度における粘度を測定した。さらに、100rpmを出発点として逆に回転数を減少させ、上記の各回転速度において粘度を測定した。得られた粘性挙動を図1に示した。

【0097】

#### ＜塗膜中のアルミの状態＞

リン酸亜鉛処理した300×400×0.8mmのダル鋼板に、パワートップU-50（日本ペイント社製カチオン電着塗料）を、乾燥膜厚が20μmとなるように電着塗装し、160℃で30分間焼き付けた塗板に、25秒（No.4フォードカップを使用し、20℃で測定）に、予め希釈されたオルガP-2（日本ペイント社製メラミン硬化型ポリエステル樹脂系グレー中塗り塗料）を、乾燥膜厚35μmとなるようにエアスプレーで2ステージ塗装し、140℃で30分間焼き付けた後冷却して、電着基板を得た。

【0098】

実施例1～3および比較例1～3で得られた水性塗料組成物1～3および6～8を、それぞれイオン交換水を用いて45秒（No.4フォードカップを使用し、20℃で測定）に希釈した。室温25℃、湿度85%の条件下で、電着基板上に乾燥膜厚15μmとなるようにメタリックベルCOPE S-IV型（ABBインダストリー社製水系塗料塗装用回転霧化式静電塗装機）で2ステージ塗装した。2回の塗布の間に、1.5分間のインターバルセッティングを行った。2回目の塗布後、5分間のインターバルをとって、セッティングを行った。その後、80

℃で3分間のプレヒートを行った。

【0099】

プレヒート後、塗装板を室温まで放冷し、クリアー塗料としてオルガTO-563クリアー（日本ペイント社製メラミン硬化型アクリル樹脂系クリアー塗料）を、乾燥膜厚40 $\mu$ mとなるように $\mu$ ベル（ABBランズバーグ社製回転霧化式静电塗装機）にて1ステージ塗装し、7分間セッティングした。さらに、得られた塗装板を熱風乾燥炉で140℃で30分間焼き付けして、基板上に複層塗膜を得た。

【0100】

また、実施例4～5および比較例4～5で得られた水性塗料組成部4～5および9～10を、それぞれイオン交換水を用いて30秒（No.4フォードカップを使用し、20℃で測定）に希釈した。室温25℃、湿度85%の条件下で、電着基板上に乾燥膜厚35 $\mu$ mとなるようにエアースプレーにて2ステージ塗装した。2回の塗布の間に、1.5分間のインターバルセッティングを行った。2回目の塗布後、5分間のインターバルをとって、セッティングを行った。その後、150℃で30分間の加熱を行い、基板上に塗膜を得た。

得られた塗膜の外観を目視にて評価した。得られた結果を表1に示した。表中、「-」は評価を行わなかったことを表す。

なお、評価基準は以下の通りとし、4以上を合格とした。

5：塗膜中のアルミが均一に見える

4：アルミの小さな集合体が若干見える

3：アルミの小さな集合体が見える

2：アルミの大きな集合体が若干見える

【0101】

<平滑性>

(1) 表面粗さ

実施例2および比較例1の水性塗料組成物2および6を用いて得られた塗膜の表面粗さを、サーフコム110B（東京精密社製表面粗さ形状測定機）を用いて得られたRaを測定した（カットオフ0.8mm）。0.3 $\mu$ m以下を合格とした

。得られた結果を表 1 に示した。

## (2) 表面状態

実施例 4～5 および比較例 4～5 の水性塗料組成物 4～5 および 9～10 から得られた塗膜の表面状態を、目視にて評価し、平滑であるものを合格 (○) とした。得られた結果を表 1 に示した。

【0102】

【表 1】

		実施例					比較例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
評価結果	塗膜外観(目視)	5	4	4	—	—	3	2	2	—	—
	平滑性	—	0.22	—	—	—	0.42	—	—	—	—
	表面状態	—	—	—	○	○	—	—	—	×	×

【0103】

図 1 からわかるように、特定のエマルジョン樹脂と特定の構造を有するウレタン系化合物とを含有する水性塗料組成物、および、特定の水性ポリエステルと特定の構造を有するウレタン系化合物とを含有する水性塗料組成物樹脂は、ヒステリシスがほとんどなく、剪断応力の変化に対する粘度変化が安定している。ところが比較例 1 の水性塗料組成物はヒステリシスが大きく、剪断応力の変化に対する粘度変化が不安定である。

【0104】

また、表 1 からわかるように、エマルジョン樹脂または水性ポリエステル樹脂と、特定の構造を有するウレタン系化合物とを含有する水性塗料組成物は、得られる塗膜の目視外観および平滑性が非常に優れている。

【0105】

## 【発明の効果】

本発明の水性塗料組成物は、特定のエマルジョン樹脂または水性ポリエステル樹脂と、特定の構造を有するウレタン系化合物とを含有するため、高い目視外観お

よび平滑性を有する塗膜を得ることができる。また、本発明の水性塗料組成物は、粘性においてヒステリシスが非常に少ないため、工業用に用いられる場合、その取扱いが容易である。

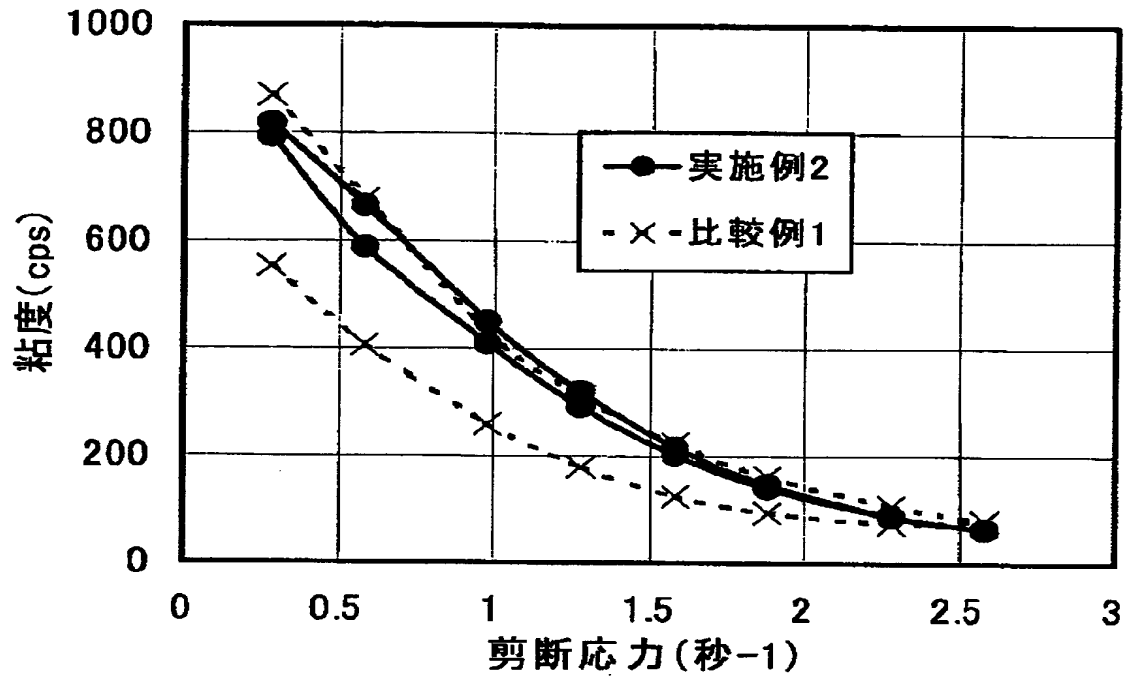
【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 2 および比較例 1 の水性塗料組成物 2 および 6 の粘性挙動を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



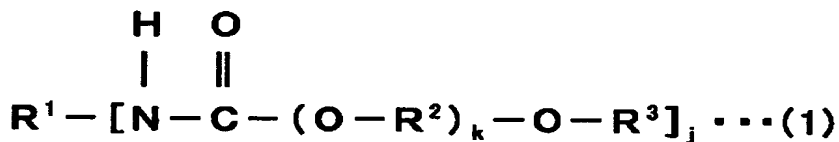
【書類名】要約書

【要約】

【課題】平滑性や目視外観が良好である水性塗料組成物を提供する。

【解決手段】エステル部の炭素数が1または2の（メタ）アクリル酸エステルを65重量%以上含んでいる、酸価3～50の $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるエマルジョン樹脂と、一般式（1）または（2）

【化1】



【化2】



（2）

で表されるウレタン系化合物を含有し、上記ウレタン系化合物の含有量は、塗料組成物中の樹脂固形分に対して、固形分で0.01～20重量%であることを特徴とする水性塗料組成物。

酸価10～100、水酸基価30～200および重量平均分子量4000～200000を有する樹脂を、中和塩基によって水性媒体中に溶解または分散した水性樹脂と、上記一般式（1）または（2）で表されるウレタン系化合物を含有し、上記ウレタン系化合物の含有量は、塗料組成物中の樹脂固形分に対して、固形分で0.01～20重量%であることを特徴とする水性塗料組成物。

特 2000-265208

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-265208
受付番号	50001117238
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 9月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 9月 1日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000230054]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号  
氏 名 日本ペイント株式会社